

In₂O₃-MoO₃ 系化合物の合成と光触媒特性

¹ 福島紀行 ² 尾崎 旭 ^{1,2} 栗林 清

¹ 帝京科学大学院環境マテリアル専攻 ² 帝京科学大学自然環境学科

Synthesis and photocatalytic property of the compounds in the system In₂O₃-MoO₃

¹ Noriyuki FUKUSIMA ² Akira OZAKI ^{1,2} Kiyoshi KURIBAYASHI

Abstract

In₂(MoO₄)₃ and InMo₄O₆ were synthesized via solid state reaction. And also In₂(MoO₄)₃ and InMo₄O₆ were loaded with transition metals such as Cu, Fe and Ni and with corresponding metal oxides in order to improve their photocatalytic activity. Characterization of the compounds was carried out by XRD and SEM. Uv-vis spectroscopic measurement was conducted for In₂(MoO₄)₃ to evaluate the band gap energy. Photocatalytic activity of the compounds was examined by measurements of decomposition of methylene blue and acetaldehyde under irradiation of black light, fluorescent light and in dark.

In₂(MoO₄)₃ and InMo₄O₆ were synthesized as single phase by calcination from 600°C to 800°C. An absorption edge of In₂(MoO₄)₃ was measured to be approximately 425 nm. Band gap energy of In₂(MoO₄)₃ was estimated from the value to be 2.92eV. In₂(MoO₄)₃ decomposed methylene blue and acetaldehyde from 10 mg/dm³ to below 0.01 mg/dm³ and from 40ppm to 32ppm under irradiations of fluorescent light, respectively. NiO 1mass% loading to In₂(MoO₄)₃ improved the capability of acetaldehyde decomposition, i.e., NiO 1mass% loaded In₂(MoO₄)₃ decomposed acetaldehyde from 40ppm to 21ppm under irradiation of fluorescent light.

1. 緒言

n 型半導体である酸化チタン（アナターゼ型）は、3.2eV のバンドギャップエネルギーを持ち、近紫外光よりも短波長のエネルギーの光子を吸収し、励起電子と正孔を生成する。このため酸化チタン（アナターゼ型）では、太陽光や蛍光灯下においては光触媒反応に利用できる光量が非常に少ない。光触媒反応は微弱な紫外光でも進行するが、通常的生活空間では可視光を吸収し、効率よく光触媒反応が起ることが難しい。このため、酸化チタンに変わる可視光に対して効率よく機能する可視光応答型光触媒の開発が、工業的応用面という観点から重要な課題であり、多くの研究が報告されてきた。たとえば、酸化チタンの O 原子の一部を N 原子¹⁾ または S 原子²⁾ で置換することにより可視光応答性を向上させる方法、酸化チタンに遷移金属やその金属酸化物などの助触媒を担持する方法³⁾、あるいは InNbO₄⁴⁾ や InMTaO₄ (M=Cu, Ni, Co, Fe, Mn)⁵⁾ などの d⁰ 電子状態（特に 4,5,6 族）イオンと d¹⁰ 電子状態（1,2,13 族）イオンとからなる複酸化物などが報告されている。しかし、これらの化合物は可視光下で必ずしも満足できる触媒特性を示すものではない。

著者らは、Fig.1 に示したように、複酸化物である InVO₄⁶⁾、Ag₄V₂O₇⁷⁾、Ag₂W₂O₇⁸⁾ 及び Ag₂Mo₄O₁₃⁹⁾

が可視光下で、高い光触媒活性を発現することを見出した。そこで本研究では、6 族の遷移金属である Mo (d⁰ 電子状態イオン) と 13 族の In (d¹⁰ 電子状態イオン) とからなる In₂O₃-MoO₃ 系複酸化物に着目した。すなわち、この系の化合物である In₂(MoO₄)₃ 及び InMo₄O₆ を固相反応法で合成し、光触媒特性を評価した。また、さらなる光触媒特性の向上を目指すため、合成した光触媒中の励起電子と正孔との再結合を防ぐ目的で光触媒への助触媒担持を行い、光触媒特性に及ぼす助触媒担持効果を検討した。

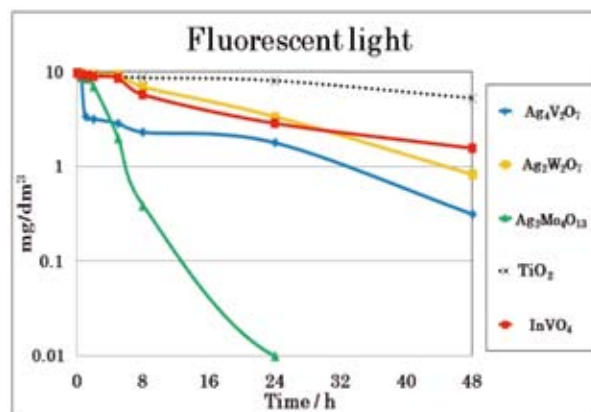


Fig.1 Methylene blue decomposition by various complexoxides

2. 実験方法

2-1. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ の合成と光触媒特性評価

出発原料として、酸化インジウム（関東化学株式会社：純度 99.9%）と酸化モリブデン（関東化学株式会社：純度 99.5%）を、化学量論組成になるように、すなわち、酸化インジウム 2 mmol (5.540 g)、酸化モリブデン 6mmol(8.656 g) を秤量し、乳鉢に入れエタノール約 10 ～ 15 ml と 1 時間湿式混合した。完全にエタノールが蒸発した後、プレス機で約 200 kgf/cm² の圧力をかけてペレット状に成形した。その後、空気中で 700℃、20 時間仮焼成した。仮焼成後、ペレット状の試料をエタノール約 10 ～ 15 ml と共に乳鉢内で粉碎混合した。続いて、粉末試料を再びプレス機でペレット状にし、700℃、20 時間、空気中で焼成することにより所望の化合物を合成した。

各種の温度で焼成した粉体試料を粉末 X 線回折 (XRD) により測定し、合成相の同定¹⁰⁾を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) により、 $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料の粒子形状および粒径¹⁰⁾を観察した。

合成した $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ の光触媒特性を評価するため、メチレンブルーおよびアセトアルデヒドの分解実験を行った。メチレンブルーの分解実験では、濃度 1.0×10^{-2} g/dm³ のメチレンブルー溶液 50cm³ に $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料を 0.1 g 懸濁し、ブラックライト (NEC ライティング (株)・10 W) 照射下および蛍光灯 (NEC ライティング (株)・10 W) 照射下に、30 分～48 時間放置した。試験後のメチレンブルー溶液を分光光度計で測定し、あらかじめ求めた検量線から溶液中のメチレンブルー濃度を算出した。また、アセトアルデヒド分解試験では、 $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料 0.5 g を内容積 1000 ml パイレックスガラス容器に入れた後、容器内を真空にし、アセトアル

デヒド濃度が 40 ppm となるようにマイクリシリンジを用いてアセトアルデヒドをパイレックスガラス容器内に注入した。アセトアルデヒド注入後、容器内に空気を導入し大気圧とした。その後、ブラックライト (NEC ライティング (株)・10 W) 照射下および蛍光灯 (NEC ライティング (株)・10 W) 照射下に 30 分～48 時間放置した後、ガスクロマトグラフィーによりアセトアルデヒド濃度を測定した。これら二つの実験では比較のため、暗所下における実験も行なった。また、マグネトロンスパッタリング法をもちいて、基板温度 600℃で $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜を作成し、UV-vis 吸収波長スペクトルを測定し、この化合物のバンドギャップエネルギーを算出した。

2-2. 含浸法による $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ への助触媒担持

700℃で合成した $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 試料に対して担持金属 (Ni, Cu, Fe) またはその金属酸化物 (NiO, CuO, Fe₂O₃) の質量が 1 ～ 3 mass% になるように担持を行った。担持金属あるいは金属酸化物用の出発原料としては、ニッケルアセチルアセトナート (Ni (C₅H₇O₂)₂·2H₂O)、塩化銅 (CuCl) および鉄アセチルアセトナート (Fe (CH₃COCHCOCH₃)₃) を使用した。まず $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料を蒸留水 100ml に懸濁し、攪拌を行いながら所望量の助触媒出発原料を滴下し、攪拌を 4 時間行なった後、ロータリーエバポレータで水溶液を蒸発させた。水溶液から得られた粉体試料を 500℃で 3 時間加熱し、有機物を分解させ担持を行った。NiO、CuO および Fe₂O₃ 担持の場合は空気雰囲気下での加熱を、また、Ni、Cu および Fe 担持ではアルゴン雰囲気下での加熱を行った。アルゴン雰囲気を作るため Ar ガスを 500 ml/min の流量で加熱炉中に流した。加熱後、金属

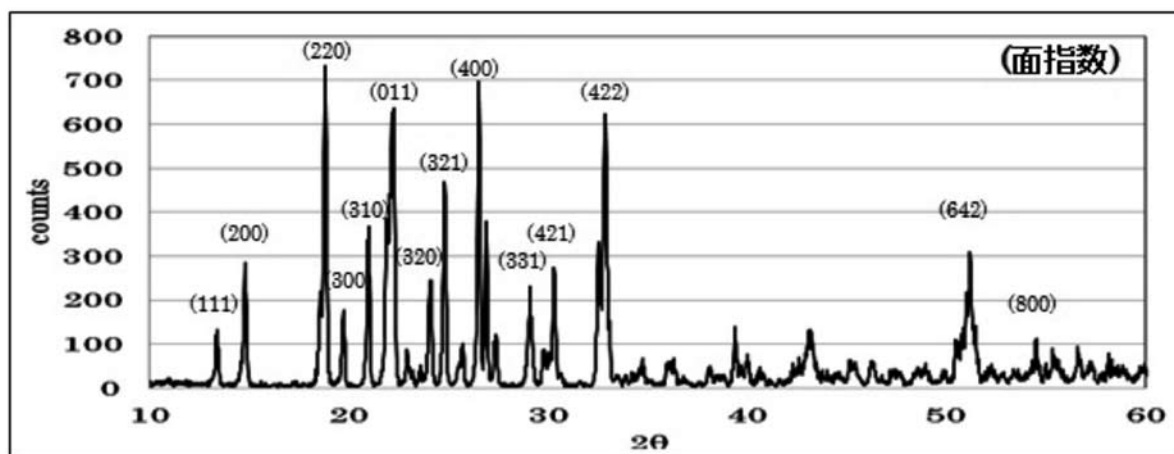


Fig.2 XRD diffractograms of $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ synthesized at 700℃

あるいは金属酸化物担持試料を乳鉢で微細に粉碎し、光触媒特性の評価用試料とした。

2-3. Ar 雰囲気下での InMo₄O₆ の合成と光触媒特性評価

空気雰囲気下で、700℃～800℃焼成により InMo₄O₆ の合成を行ったところ、焼成時にモリブデン成分が選択的に蒸発し焼成炉の蓋や側面壁に綿状の MoO₃ が付着生成した。InMo₄O₆ は酸素欠損¹¹⁾ することで合成されるため、焼成雰囲気をアルゴン雰囲気にして合成を試みた。化学量論組成になるように、酸化インジウム 1 mmol (2.77 g) および酸化モリブデン 8 mmol (11.52 g) を秤量し、エタノール約 10～15 ml を乳鉢に入れ 1 時間湿式混合し完全にエタノールが蒸発した後、プレス機で約 200 kgf/cm² の圧力をかけてペレット状に成形し、アルゴン雰囲気下、650～800℃で 20 時間仮焼成した。仮焼成後、ペレット状の試料を乳鉢内でエタノール約 10～15ml と共に粉碎混合した。その後、粉体を仮焼成のときと同様にプレス機でペレット状にし、アルゴン雰囲気下、650～800℃で 20 時間焼成した。この時、炉内に流すアルゴン流量を 500 ml/min とした。合成した InMo₄O₆ 試料粉体については、前述の光触媒特性評価方法を用いた。

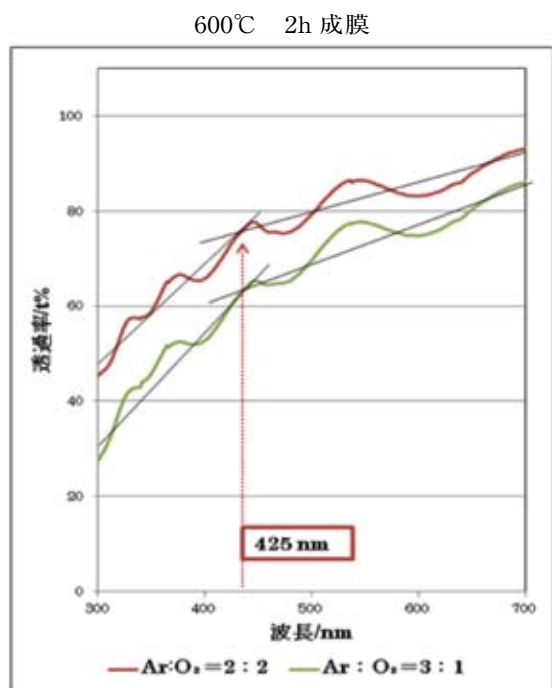
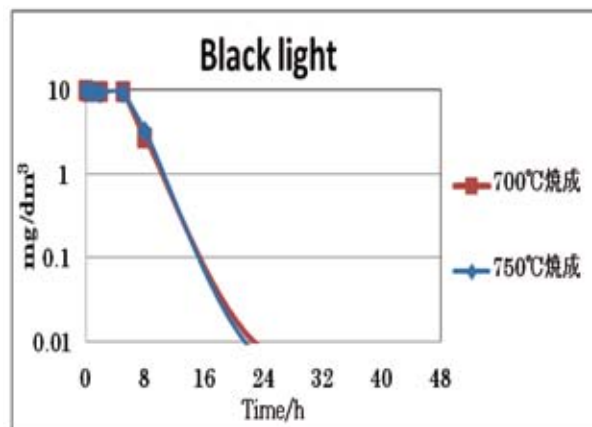
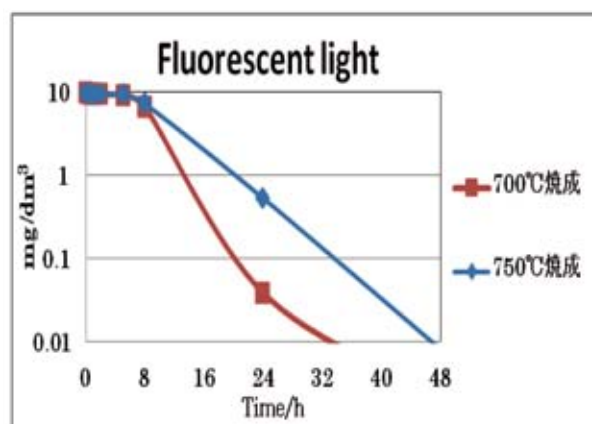


Fig.3 Uv-vis transmissivity spectrum of sputter deposited In₂(MoO₄)₃ thin film

(a)



(b)



(c)

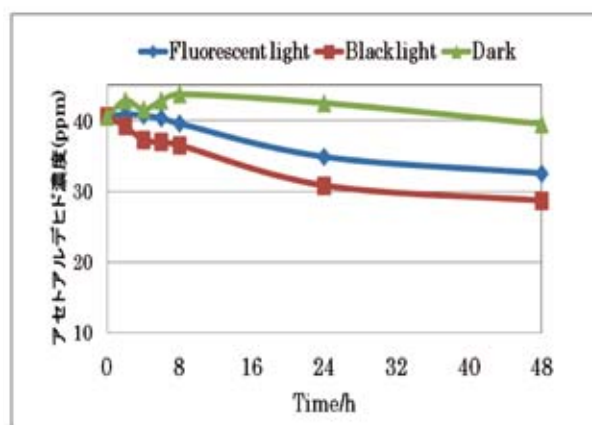


Fig.4 Decomposition of methylene blue under (a) black light, (b) fluorescent light and (c) decomposition of acetaldehyde by In₂(MoO₄)₃

3. 結果及び考察

3-1. 固相反応法による $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ の合成と 光触媒特性評価について

Fig.2 に 700°C で焼成を行った $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料の粉末 X 線回折結果を示した。 700°C 、20 時間の焼成で $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ が単相で合成されることを確認した。Fig.3 には RF マグネトロンスパッタリング法により作成した $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜の uv-vis スペクトル測定結果を示した。成膜時の $\text{Ar}:\text{O}_2$ 流量比を 2:2 および 3:1 と変化させて成膜したが、両者の場合も $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 薄膜の吸収端が 425nm 付近にあることを確認した。この結果より、 $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ のバンドギャップエネルギーは 2.92eV と算出され、 TiO_2 (アナターゼ型バンドギャップエネルギー 3.2eV) より長波長の光に応答することを明らかにした。Fig.4 (a) と (b) にメチレンブルー分解試験および Fig.4 (c) にアセトアルデヒド分解試験の結果を示した。Fig.4 (a) および Fig.4 (b) の縦軸はメチレンブルー濃度 (mg/dm^3) である。メチレン

ブルー分解において、 $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ はブラックライト照射下、24 時間で、また蛍光灯照射下では 32 時間で、水溶液中のメチレンブルー濃度を $1.0 \times 10^{-5}\text{g}/\text{dm}^3$ 以下に分解した。この試験後の水溶液の色は無色透明で、蒸留水と同等の透過率になることを UV-vis 吸収波長スペクトル測定で確認した。また、アセトアルデヒド分解では、アセトアルデヒド濃度をブラックライト照射下、48 時間で 40ppm から 28ppm まで分解し、蛍光灯照射下では 40ppm から 32ppm まで分解した。このことから $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ は可視光応答性を持つことが確認された。

3-2. $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ への助触媒担持試料

Fig.5 に助触媒担持前の $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ と助触媒を担持した $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ 粉体試料の粒子表面の SEM 写真を示した。Fig.5 (a) の担持前の粉体試料では担持助触媒を確認できないのに対し、Fig.5 (b) の $\text{NiO } 1\text{mass}\%$ 担持粉体試料の粒子表面に $10 \sim 20\text{nm}$ の微粒子が確認できた。Fig.6 に助触媒担持前

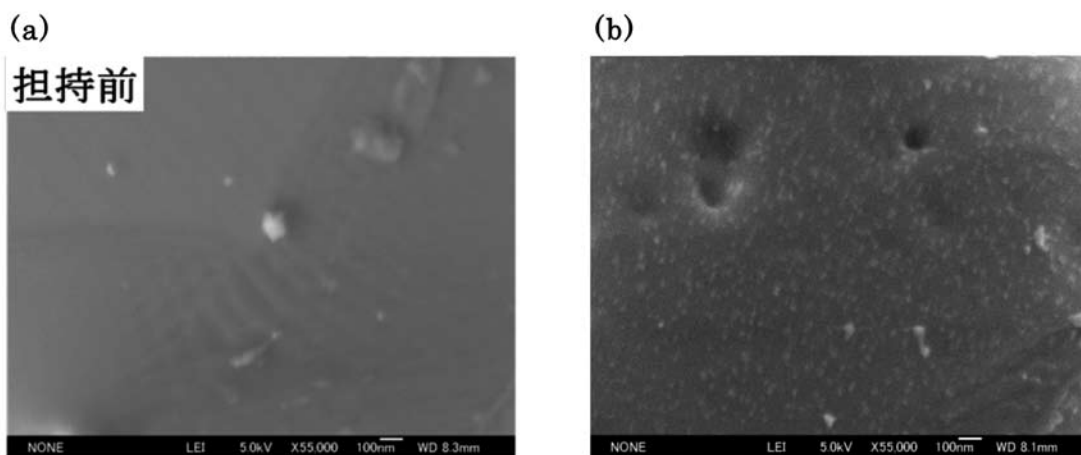


Fig.5 SEM photographs of $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (a) before loading, (b) $\text{NiO } 1\text{mass}\%$ loaded

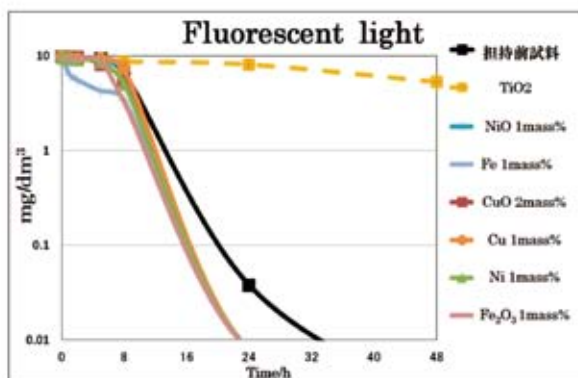


Fig.6 Decomposition of methylene blue by $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ loaded with various cocatalysts

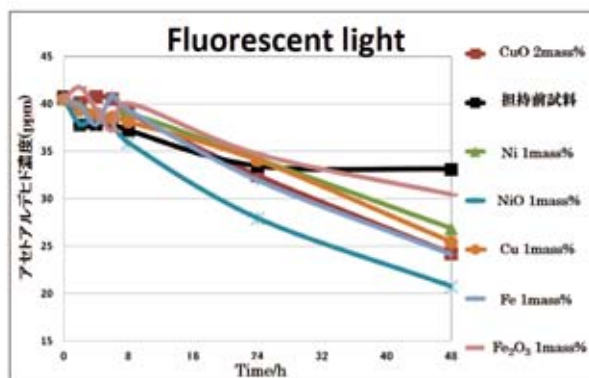


Fig.7 Decomposition of acetaldehyde by $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ loaded with various cocatalysts

と担持後の In₂ (MoO₄)₃ のメチレンブルー分解試験結果を示した。また比較のため、光触媒として代表的な TiO₂ アナターゼ型 (市販品：関東化学株式会社 Cat.No.40167-21) を用い、同様な測定をした結果も Fig.6 に示した。蛍光灯照射下において、助触媒担持 In₂ (MoO₄)₃ 粉体では、全ての金属及び金属酸化物担持試料において、蛍光灯照射下 24 時間で水溶液中のメチレンブルーを濃度 0.01 mg/dm³ 以下まで分解した。Fig.7 には助触媒を担持した In₂ (MoO₄)₃ 粉体試料によるアセトアルデヒド分解試験結果を示した。助触媒担持前の試料では蛍光灯照射下で、アセトアルデヒドを約 8 ppm 分解することを確認している (Fig.4 参照)。助触媒として最も分解効率向上させたものは、NiO 1 mass% 担持試料で、アセトアルデヒドを 40ppm から 21ppm まで分解した。以上の結果から、助触媒に金属及び、金属酸化物を担持することで可視光下における光触媒特性の向上を確認することができた。

3-3. InMo₄O₆ の合成と光触媒特性評価

Fig.8 に Ar 雰囲気下、650℃、20 時間焼成により合成した InMo₄O₆ 粉体試料の XRD 測定結果を示した。600℃ 焼成～800℃ 焼成で合成した試料全てで同一の XRD パターンが得られたので、InMo₄O₆ が単相で合成できているものと考えられる。Fig.9 に InMo₄O₆ によるメチレンブルー分解およびアセトアルデヒド分解試験の結果を示した。InMo₄O₆ はメチレンブルー分解で、ブラックライト照射下では 24 時間で、蛍光灯照射下では、45 時間で溶液中のメチレンブルーを濃度 1.0×10^{-5} g/dm³ 以下に分解した。アセトアルデヒド分解では、ブラックライト照射下において、40 ppm から 18 ppm に濃度減少させ、蛍光灯照射下でアセトアルデヒドを 40 ppm から 30 ppm に濃度減少させた。

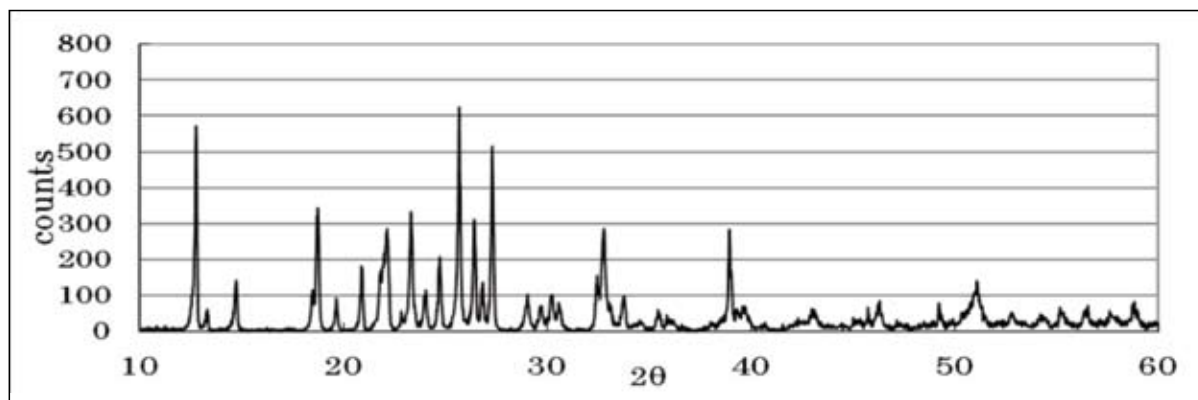


Fig.8 XRD diffractograms of InMo₄O₆ synthesized at 650℃ in Ar

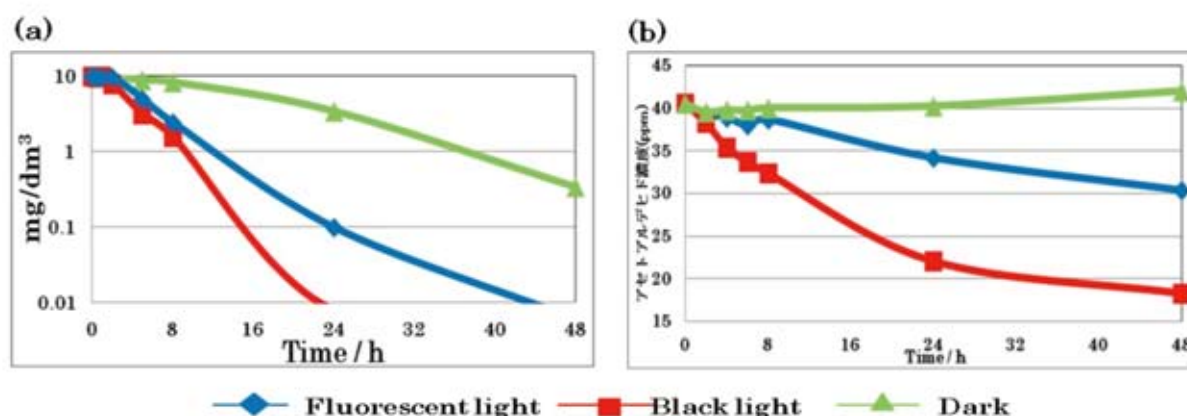


Fig.9 Decomposition of (a) methylene blue and (b) acetaldehyde by InMo₄O₆ synthesized at 650℃ in Ar

4. 結論

- 1) $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ はメチレンブルー分解において、蛍光灯照射下、48 時間でメチレンブルー溶液（濃度 10 mg/dm^3 ）を濃度 0.01 mg/dm^3 以下に分解した。また、アセトアルデヒド分解では、蛍光灯照射下において、アセトアルデヒド 40 ppm のうち 8 ppm を分解した。
- 2) 助触媒担持
 $\text{Ni}, \text{NiO}, \text{Cu}, \text{CuO}, \text{Fe}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ などの助触媒担持により、メチレンブルー分解およびアセトアルデヒド分解の光触媒特性の向上を確認した。特に NiO mass% 担持試料では、蛍光灯照射下、48 時間で 40 ppm から 21 ppm への、アセトアルデヒド濃度の減少を確認した。
- 3) InMo_4O_6 は、メチレンブルー分解およびアセトアルデヒド分解において、蛍光灯照射下で $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ と同程度の光触媒活性を示した。

5. 参考文献

- 1) Shu Yin, K. Ihara, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Kyotani and T. Sato, Solid State Communications, vol. 137, pp.132 (2006) .
- 2) H.Irie, Y. Watanabe and K. Hashimoto, J. Phys. Chem., B. vol. 107, pp.5483 (2003) .
- 3) H.Irie, K. Kamiya, T. Shibamura, S. Mimura, D. A. Ttyk, T. Yokoyama and K. Hashimoto, J. Phys. Chem., C., vol. 113, pp.10761 (2009) .
- 4) Z. Zou, J. Ye and H. Arakawa, Chem. Phys. Letter, vol. 332, pp.271 (2000) .
- 5) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, Nature, vol. 414, pp. 625 (2001) .
- 6) K. Kuribayashi et al., Proceedings of the 2nd international conference on ceramics, THEME 5-P19 ID 172 Verona, Italy (2008) .
- 7) Kiyoshi Kuribayashi and Daisuke Ohmiya, epitomanyag (Mater. Sci. of Hungary) , vol. 62 (1) , pp.11 (2010) .
- 8) 村井佑多、栗林清、他、第 17 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開 光機能研究会 P-14 p58 (2010) .
- 9) 針替弘和、栗林清、他、第 17 回シンポジウム光触媒反応の最近の展開 光機能研究会 P-14 p54 (2010) .
- 10) 光触媒標準研究法 東京図書株式会社 大谷文章 p308 (2005) .
- 11) 触媒・光触媒の科学入門 講談社 山下弘巳・田中要裕・三宅孝典・西山 覚・古南 博・八尋秀典・窪田好浩・玉置 純 p22 (2006) .